

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-259940

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		9280-4H	C 0 9 K 11/06	Z
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平8-49045

(22) 出願日 平成8年(1996)3月6日

(31) 優先権主張番号 4 0 1 1 0 2

(32) 優先日 1995年3月8日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー
アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ
チェスター, ステイト ストリート343

(72) 発明者 ジアンミン シー

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580,
ウェブスター, グラウス・ポイント 34

(72) 発明者 チン エイチ チェン

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14506,
メンドン, シャトー・プレイス 6

(74) 代理人 弁理士 伊東 忠彦 (外1名)

最終頁に続く

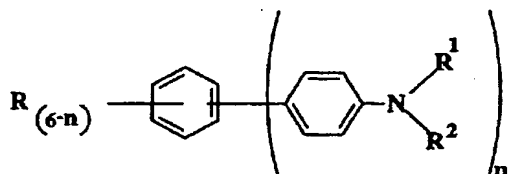
(54) 【発明の名称】 高い熱安定性を有する有機エレクトロルミネセンス装置

(57) 【要約】

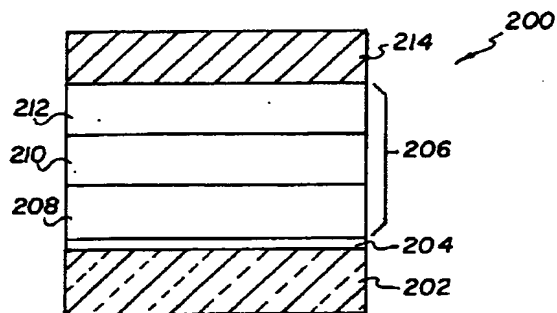
【課題】 本発明は向上された熱安定性を有する有機EL装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 陽極と、陰極と、前記陽極と陰極との間に配置されたエレクトロルミネセンス素子とを備えた有機エレクトロルミネセンス装置が開示されている。有機エレクトロルミネセンス素子は少なくとも1の正孔移動層を有している。正孔移動層は一般式

【化1】



(式中、nは3、4、5又は6に等しく、R¹ はアルキル、アリール及び置換アリールからなる群から選択され、R² はアルキル、アリール及び置換アリールからなる群から選択され、そして、Rは水素及びアルキルからなる群から選択される) のポリ芳香族アミンを含む。



【特許請求の範囲】

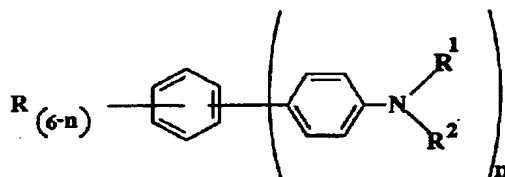
【請求項1】 陽極と、陰極と、前記陽極と陰極との間に配置されたエレクトロルミネセンス素子とを備えた有機エレクトロルミネセンス装置において、前記有機エレクトロルミネセンス素子は少なくとも1の正孔移動層を有し、

前記正孔移動層は前記正孔移動層のため100℃以上のガラス転移温度(T_g)を有するポリ芳香族アミンを含み、前記ポリ芳香族アミンは単一分子で結合した3又はそれ以上のアミン部分を有するポリ置換アニリノベンゼン分子構造を有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス装置。

【請求項2】 陽極と、陰極と、前記陽極と陰極との間に配置されたエレクトロルミネセンス素子とを備えた有機エレクトロルミネセンス装置において、前記有機エレクトロルミネセンス素子は少なくとも1の正孔移動層を有し、

前記正孔移動層は一般式

【化1】



(式中、nは3、4、5又は6に等しく、

R¹ はアルキル、アリール及び置換アリールからなる群から選択され、

R² はアルキル、アリール及び置換アリールからなる群から選択され、

そして、Rは水素及びアルキルからなる群から選択される)のポリ芳香族アミンを含むことを特徴とする有機エレクトロルミネセンス装置。

【請求項3】 n=3である請求項2記載の有機エレクトロルミネセンス装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機エレクトロルミネセンス装置に関するものである。本発明は、より詳細には、導電性有機層から発光し高い熱安定性を有する装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機エレクトロルミネセンス装置はおよそ20年間に亘って知られる一方で、その性能的限界が多く、多くの所望される適用に対する壁となってきた(以後、エレクトロルミネセンスの一般的頭文字であるELを時に簡潔性のために使用することとする)。

【0003】初期の有機EL装置の代表的なものには、1965年3月9日に特許権を与えられたガーニー(Gurnee)等の米国特許第3172862号、1965年3月

9日に特許権を与えられたガーニーの米国特許第3173050号、ドレスナー(Dresner)による"Double Injection Electroluminescence in Anthracene", RCA Review, Vol.30, pp.322-334, 1969、及び1973年1月9日に特許権を与えられたドレスナーの米国特許第3710167号に記載されたものがある。その有機発光物質は共役有機ホスト(host)物質及び縮合ベンゼン環を有する共役有機活性剤から形成されていた。有機ホスト物質の例として、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ベンゾピレン、クリセン、ピセン、カルバゾール、フルオロレン、ピフェニル、テルフェニル、クォーターフェニル、トリフェニレンオキシド、ジハロピフェニル、トランスースチルベン、及び1,4-ジフェニルプタジエンが挙げられている。アントラセン、テトラセン、及びペンタセンが活性剤の例として提供されている。有機発光物質は1mm以上の厚さを有する単一層として存在するものであった。

【0004】有機EL装置の構造分野における最近の発見は、一つが正孔を注入し移動させるために特に選択され、他の一方が電子を注入し移動させるために特に選択され装置の有機ルミネセンス帯としても機能する、陰極と陽極とを分離する二つの極薄層(<1.0mm)よりなる有機ルミネセンス媒体を有するEL装置構造からなされた。その極薄有機ルミネセンス媒体では抵抗が減少し、与えられたレベルの電気バイアスに対しより高い電気密度を許容するものである。発光は有機ルミネセンス媒体を通じた電気密度に直接関係するものであるので、増加された電荷注入及び移動効率と連結された薄層は、電界効果型トランジスタ等の集積回路ドライバーに適合した範囲の低電圧において容認できる発光レベル(例えば、周囲光の中で目視により検出可能な明るさのレベル)を有する。

【0005】例えば、タン(Tang)の米国特許第4356429号は、ポルフィリン系化合物を含有する正孔注入及び移動層並びに装置の発光帯としても機能する電子注入及び移動層からなる有機ルミネセンス媒体から形成されるEL装置を開示している。実施例1においては、導電性ガラス透明陽極、銅フタロシアニンの1000オングストローム正孔注入及び移動層、装置のルミネセンス帯としても機能するポリ(スチレン)中のテトラフェニルプタジエンの1000オングストローム電子注入及び移動層、並びに銀陰極から形成される装置が開示されている。その装置は、30から40mA/cm²の平均電気密度で20ボルトの電圧をかけられた際に青色光を発し、その明るさは5cd/m²であった。

【0006】かかる有機EL装置の更なる改良はファンスライク(Van Slyke)等による米国特許第4539507号により教示されている。ファンスライク等はタンが用いた正孔注入及び移動用ポルフィリン系化合物を芳香族第三アミン層に置き換えることにより発光における劇

的な改良を成した。その実施例1を参照するに、透明導電性陽極上に750オングストロームの正孔注入及び移動用1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン並びに電子注入及び移動用4,4'-ビス(5,7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-スチルベン層が真空めっき蒸着され、後者はまた装置のルミネセンス帯を提供する仕組になっている。インジウムが陰極として使用されている。このEL装置は青緑光(520nm)を発し、その最高の明るさ340cd/m²は電気密度がおおよそ140mA/cm²で電圧が22ボルトの時に達成された。最大仕事変換効率は約1.4×10⁻³ watt/wattであり最大EL量子効率率は20ボルトの時に約1.2×10⁻² フォトン/電子であった。

【0007】様々な陰極材料を用いた有機EL装置が製造されている。初期の段階ではそれらが最低の仕事関数(work function)を有するということでアルカリ金属が使用されていた。当業者により教示された他の陰極材料は、黄銅、導電性金属酸化物(例えばインジウム錫酸化物)、及び単一の低仕事関数(<4eV)金属の組み合わせを含むより高い仕事関数(4eV以上)を有する金属であった。上述したガーニー等及びガーニーの特許は、クロム、バス、銅、及び導電性ガラスによる電極を開示している。ドレスナーの米国特許第3710167号においては、厚さが10オングストローム未満の酸化アルミニウム又は酸化珪素層に覆われた対応するアルミニウム又は縮重N⁺珪素からなるトンネル注入陰極が使用されている。上述したタンは、低仕事関数を有するインジウム、銀、錫、及びアルミニウム等の金属の単一物から形成される有益な陰極を教示しており、一方、上述したファンスライク等は、インジウム、銀、錫、鉛、マグネシウム、マンガン及びアルミニウムの様々な単一金属による陰極を開示している。

【0008】タン等による米国特許第4885211号は、そのうちの少なくとも1つが4eV未満の仕事関数を有するアルカリ金属以外の複数の金属から形成される陰極を包含するEL装置を開示している。よく引用されるファンスライク等の米国特許第4720432号は、改良された多層有機媒体を使用したエレクトロルミネセンス装置を記述している。この特許に説明されるように、その有機ルミネセンス又はEL装置は直流電圧源、交流(AC)電圧源、又はいかなる周期の電源によっても作動されることが可能である。このEL装置は、基本的には電流を順方向バイアス電圧にのみ流すダイオード整流器である。この電流がエレクトロルミネセンスを生成するように有機媒体を励起する。バイアスが逆の場合には、電流が遮断されてダイオードに入ることができ

ず、結果として発光は起こらない。

【0009】色合い、安定性、効率、及び製造方法等における有機エレクトロルミネセンス装置の更なる改良は、米国特許第5151629号、5150006号、5141671号、5073446号、5061569号、5059862号、5059861号、5047687号、4950950号、5104740号、5227252号、5256945号、5069975号、及び5122711号に開示されている。

【0010】

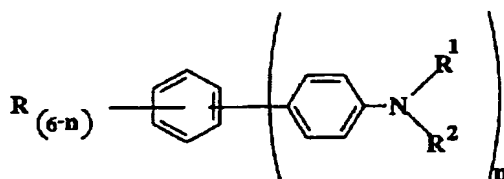
【発明が解決しようとする課題】これらの改良にも拘らず、真空蒸着させた有機フィルムの薄層を含有するEL装置の熱安定性には未だ問題が存在している。熱不安定性とは、温度の上昇に伴いEL装置がより早く劣化してしまうこと、又は室温より高いある温度で機能しなくなることの意味する。この不安定性の原因は、EL装置に使用される有機層の形態的变化であると考えられている。更にこの変化は、おそらくは最低の熱安定性を有する有機層からであろうが、どの有機層からも始まる可能性があり、結果として装置が全く機能できなくなってしまう。有機ELに関する先行技術によれば、一般的に100℃未満であるガラス転移温度により特徴付けられる低分子量の芳香族アミンを基とする正孔移動物質が最も熱不安定であることは明らかである。それ故、新しい分子構造を設計することによりこのクラスの物質の熱安定性を更に改良することは重要なことである。予想される優位性はEL装置が高温下で操作できることである。より高い熱分解域を有することによりEL装置はより大きな電流密度に耐えることができるようになり、それによって更に高い光度レベルを達成することが可能になる。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は向上された熱安定性を有する有機EL装置を提供することである。。この目的は、陽極と、陰極と、前記陽極と陰極との間に配置されたエレクトロルミネセンス素子とを備えた有機エレクトロルミネセンス装置において、前記有機エレクトロルミネセンス素子は少なくとも1の正孔移動層を有し、前記正孔移動層は前記正孔移動層のため100℃以上のガラス転移温度(T_g)を有するポリ芳香族アミンを含み、前記ポリ芳香族アミンは単一分子に結合した3又はそれ以上のアミン部分を有するポリ置換アニリノベンゼン分子構造を有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス装置により達成される。

【0012】

【化2】



【0013】（式中、 R^1 及び R^2 はアルキル、アリール又は置換アリール基の何れかであり、 R は水素、アルキル、フェニル又は置換フェニル基であり、 n は3、4、5又は6である。）

【0014】

【発明の実施の形態】図1には本発明によるエレクトロルミネセンス又はEL装置100の概略図が示されている。陽極102は、明示されているように3つの層からなる有機ルミネセンス媒体106により陰極104から分離されている。陽極の上に位置する層108は有機ルミネセンス媒体の正孔注入領域を形成する。その正孔注入層の上に位置するのが、有機ルミネセンス媒体の正孔移動領域を形成する層110である。正孔移動層及び陰極の間に挟まれているのが有機ルミネセンス媒体の電子注入及び移動領域を形成する層112である。陽極及び陰極は、それぞれコンダクター116及び118により外部AC又はDC電源に接続されている。電源はパルスであっても連続波（CW）であっても構わない。

【0015】陽極が陰極よりも高電位である場合には、EL装置を順方向にバイアスされたダイオードとして見る事ができる。これらの条件下では、ルミネセンス媒体において正孔（陽電荷担体）の注入は120に概略的に示されるように下側有機層に向けて起こり、一方、電子は122に概略的に示されるように上側有機層に向けて注入される。注入された正孔及び電子は、それぞれ124及び126の矢印に示されるように逆の電荷を帯びた電極に向かって移動する。この結果、正孔-電子の再結合が起こる。移動する電子がその導電電位から価電子帯に落ちる際にエネルギーが光として放出される。従って、有機ルミネセンス媒体は両電極間にそれぞれの電極からの移動電荷担体を受け入れるルミネセンス領域を形成する。どの構造を選択するかによって、放出された光を電極を分離している有機ルミネセンス媒体128の1つ又はそれ以上の端を通して、陽極を通して、陰極を通して、又はそれらの全ての組み合わせを通して、有機ルミネセンス媒体から発光させることが可能である。

【0016】有機ルミネセンス媒体は非常に薄いものである。通常は一方の電極又は両電極を通して発光することが好ましい。これは、有機ルミネセンス媒体或いは分離半透明又は透明媒体或いは分離半透明又は透明支持体の何れかの上に半透明又は透明被膜として電極を形成することにより達成される。被膜の厚さは光透過（又は消光）及び導電（又は抵抗）のバランスを保って決定される。光透過性金属系電極を形成する際の実用的なバ

ランスは、典型的に50から250オングストロームの範囲の厚さの導電性被膜により保たれる。電極が光を伝えることを欲しない、又は電極が透明導電性金属酸化物等の透明物質により形成されている場合には、製造に適したそれ以上の厚さの全ての範囲を用いることができる。

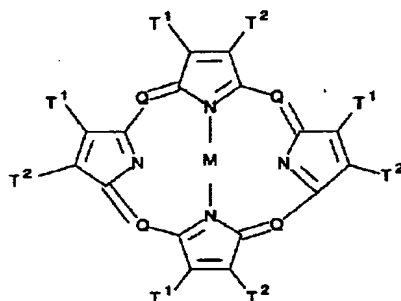
【0017】図2に示される有機EL装置200は本発明の好ましい具体例を説明するものである。有機EL装置の発展の経緯から、通常は透明陽極が使用される。これは、透明絶縁性支持体202の上に比較的高い仕事関数を有する導電性光透過性金属又は金属酸化物層を堆積させて陽極204を形成することにより達成される。有機ルミネセンス媒体206並びにその層208、210及び212は、それぞれ媒体106並びにその層108、110及び112に対応し、これ以上の説明は必要としない。以下に記述される好ましい材料を選択することにより形成される有機ルミネセンス媒体において、層212は発光が起こる領域である。陰極214はその有機ルミネセンス媒体の上層に堆積により都合良く形成される。

【0018】図3に示される有機EL装置300は本発明の他の好ましい具体例を説明するものである。有機EL装置の歴史的発達パターンとは反対に、装置300からの発光は光透過性（例えば、透明又は実質的に透明）陰極314を通して起こる。装置300の陽極は、装置200と同様に形成することにより陽極及び陰極双方からの発光を行ってもよいが、好ましい形態においては比較的高い仕事関数を有する金属担体等の不透明電荷伝播性素子を用いて陽極302を形成する。有機ルミネセンス媒体306並びにその層308、310及び312は、媒体106並びにその層108、110及び112にそれぞれ対応し、これ以上の説明は必要としない。装置200と装置300の間の大きな違いは、後者が有機EL装置において慣習的に用いられる不透明陰極の代わりに薄い光透過性（例えば、透明又は実質的に透明）陰極を用い、殆どの場合に、通常使用される光透過性陽極の代わりに不透明陽極を使用することである。

【0019】有機EL装置200及び300を共に見比べれば、本発明がプラス又はマイナス極性何れの不透明支持体上に装置を配置するかを選択を提供することが明白である。本発明によるEL装置の有機ルミネセンス媒体は2つの分離した有機層を包含しており、1層は装置の電子注入及び移動領域を形成し、もう1層は正孔注入及び移動領域を形成している。

7

【0020】本発明によるEL装置の好ましい具体例は最低で3つの分離した有機層を包含し、そのうち少なくとも1層が装置の電子注入及び移動領域を形成し、少なくとも2層が正孔注入及び移動領域を形成し、後者の領域の1層は正孔注入領域を提供し残りの層は正孔移動領域を提供する。ポルフィリン系化合物を含有する1層が有機EL装置の正孔注入領域を形成する。ポルフィリン系化合物とは、ポルフィリン構造から誘導された又はポルフィリン構造を含有する天然又は合成化合物の全てを*

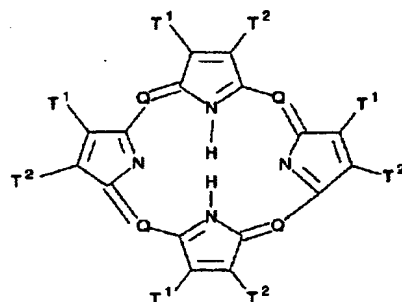


【0022】(式中、Qは-N=又は-C(R)=であり、Mは金属、金属酸化物又は金属ハロゲン化物であり、Rは水素、アルキル、アラルキル、アリール又はアルカリルであり、T¹及びT²は水素、又は両者が共になったアルキル若しくはハロゲン等の置換基を含有することのできる不飽和六員環(6 member ring)である)。好ましい六員環は炭素、硫黄及び窒素原子により構成されるものである。好ましいアルキル部分は約1から6の炭素原子を含有し、一方、フェニル基は好ましいアリール部分を構成する。

【0023】2つの水素原子を金属原子により置換したことによって構造式(I)のポルフィリン化合物とは相違する他の好ましいポルフィリン化合物の形態は式(I I)により示される。

【0024】

【化4】



(II)

【0025】非常に好ましい有益なポルフィリン化合物の例は、脱金属フタロシアニン及び金属含有フタロシアニンである。ポルフィリン系化合物が一般に、そしてフ

8

*指し、ポルフィリン自体をも含むものである。本願において引用されるアドラー(Adler)の米国特許第3935031号又はタンの米国特許第4356429号において開示されたうち全てのポルフィリン系化合物を使用することが可能である好ましいポルフィリン系化合物は以下の構造式を有している。

【0021】

【化3】

(I)

タロシアニンが特に、全ての金属を含有することができ一方、その金属原子が2又はそれ以上のプラスの原子価を有していることが好ましい。好ましい金属の例はコバルト、マグネシウム、亜鉛、パラジウム、ニッケル、そして特に銅、鉛及びプラチナである。

【0026】有益なポルフィリン系化合物の例は以下の通りである。

P C-1: ポルフィン

P C-2: 1,10,15,20- テトラフェニル -21H, 23H-ポルフィン銅(II)

P C-3: 1,10,15,20- テトラフェニル -21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II)

P C-4: 5,10,15,20- テトラキス (ペンタフロロフェニル)-21H, 23H-ポルフィン

P C-5: 硅素フタロシアニンオキシド

P C-6: アルミニウムフタロシアニクロリド

P C-7: フタロシアニン (脱金属)

P C-8: 銅テトラメチルフタロシアニン

P C-10: 銅フタロシアニン

40 P C-11: クロムフタロシアニンフロリド

P C-12: 亜鉛フタロシアニン

P C-13: 鉛フタロシアニン

P C-14: チタンフタロシアニン

P C-15: マグネシウムフタロシアニン

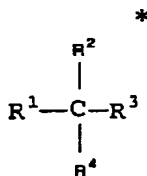
P C-16: 銅オクタメチルフタロシアニン

有機EL装置の正孔移動層は少なくとも1つの正孔移動芳香族第三アミンを含有しており、後者は炭素原子のみ(そのうちの少なくとも1つが芳香環の構成原子である)に結合している少なくとも1つの三価の窒素原子を含有すると理解される。1つの形態において、芳香族第

三アミンはモノアリアルアミン、ジアリアルアミン、トリアリアルアミン又はアリアルアミン重合体等のアリアルアミンであることができる。モノマー系のトリアリアルアミンの例はクラップフェル(Klupfel)等の米国特許第3180730号に説明されている。ビニル基又はビニルラジカルにより置換された及び/又は少なくとも1つの活性水素原子を含む群を含有する他の適したトリアリアルアミンはブランドリー(Brantley)等の米国特許第3567450号及び第3658520号に開示されている。

【0027】芳香族第三アミンの他のクラスは、少なくとも2つの芳香族第三アミン部分を包含するものである。かかる化合物は構造式(III)により示されるものを含む。

【0028】

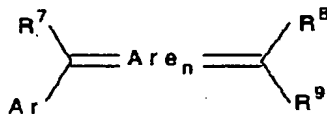


【0031】(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ別個に水素原子、アリアル基又はアルキル基を、或いは R^1 及び R^2 双方が共になってシクロアルキル基を表し、 R^3 及び R^4 はそれぞれが別個に以下の構造式(V)により示※



【0033】(式中、 R^5 R^6 は独立して選択されるアリアル基である。)

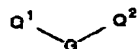
芳香族第三アミンの他のこのましいクラスはテトラアリアルアミンである。好ましいテトラアリアルアミンは、アアリーレン基を通して結合された式(v)によって示され★



【0035】(式中、Areはアアリーレン基であり、nは1から4までの整数であり、Ar、 R^7 、 R^8 及び R^9 は独立して選択されるアリアル基である。)

前述した構造式(III)、(IV)、(V)の様々なアルキル、アルキレン、アリアル及びアアリーレン基のそれぞれを置換することが可能である。典型的な置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アリアルオキシ基並びにフッ素、塩素及び臭素等のハロゲンが含まれる。様々なアルキル及びアルキレン部分は典型的に約1から6の

* 【化5】



(III)

【0029】(式中、 Q^1 及び Q^2 は独立して芳香族アミン部分であり、Gは炭素-炭素結合を有するアアリーレン、シクロアルキレン又はアルキレン等のリンク基である。)

10 構造式(III)を満足させると共に2つのトリアリアルアミン部分を含有する好ましいトリアリアルアミンのクラスは以下の構造式(IV)を満足させるものである。

【0030】

【化6】

(IV)

※されるジアリアル置換されたアミノ基によって置換されたアリアル基を表す。

【0032】

【化7】

(V)

★るような2つのジアリアルアミノ基を含有する。好ましいテトラアリアルジアミンは式(VI)によって表されるものを包含する。

【0034】

【化8】

(VI)

炭素原子を含んでいる。シクロアルキル部分は3から約10の炭素原子を含有することができるが、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル及びシクロヘプチル環構造といった5、6又は7の炭素原子を典型的に有している。アリアル及びアアリーレン部分は、フェニル及びフェニレン部分であることが好ましい。

【0036】有機エレクトロルミネセンス媒体の正孔移動層全体が単一の芳香族第三アミンによっても形成することができる一方で、芳香族第三アミンの組み合わせを

11

用いることにより安定性を増加することができるということが本発明の更なる認識である。特に、以下の実施例において証明されたとおり、式(IV)を満足するようなトリアリールアミンを式(VI)に示されるようなテトラアリールジアミンと組み合わせることが有益であることが観察された。トリアリールアミンをテトラアリールジアミンと組み合わせて使用する際には、後者をトリアリールアミンと電子注入及び移動層との間に介在する層として配置する。

【0037】有益な芳香族第三アミンの代表例は、本出願において引用するパーウィック(Berwick)等の米国特許第4175960号及びファンスライク等の米国特許第4539507号に開示されている。パーウィック等は更に、有益な正孔移動化合物として、上に示したジアリール及びトリアリールアミンの環架橋変化体として見ることもできるN置換カルバゾールを開示している。有益な芳香族第三アミンの例には以下のものがある。

【0038】1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン

1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン

4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クアドリフェニル

ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン

N,N,N-トリ(p-トリル)アミン

4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-4-(ジ-p-トリルアミノ)-スチリル スチルベン

N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル

N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル

N-フェニルカルバゾール

12

*ポリ(N-ビニルカルバゾール)

有機EL装置の性能を左右する重要な点は、有機薄膜層の形態的安定性にかかっている。有機薄膜の無定形状態から結晶状態又は準結晶状態、或いは一つの結晶状態から他の結晶状態への転移は薄膜の物理的又は形態的变化に帰結することがある。この転移は一般的に温度に依存するものである。無定形状態から結晶状態への転移温度はガラス転移温度 T_g として知られている。本発明に説明される有機EL装置の成功は、エレクトロルミネセンスの発生に起因する電子及び正孔移動特性及びそれらの組み合わせ効率が有機層のミクロレベルにおける構造に大きく依存するという理由から上記の形態的变化に対して敏感である。例えば、漸進的な形態的变化の結果としてEL効率が減少すると、エレクトロルミネセンス出力もまた着実に減少しEL装置の有益性を制限することになる。より深刻な場合には、EL構造中の有機層の破壊並びに陽極及び陰極コンダクター間の電気的ショートにより悲劇的な結果となる。それ故、EL装置を形成する全ての有機層は、原則的に、可能な限り高いガラス転移温度を有すべきであり、最も低い T_g を有する層がEL装置全体の安定性を制限する場合が多いということが認識されている。特に、上述したように、正孔移動層に用いられるアミンが、一般的にこのクラスの物質に付随する例えば100℃未満の低い T_g の故にEL構造における最も不安定な成分を形成する。EL装置において通常使用される幾つかの芳香族アミンの分子式をそれらの T_g と共に以下に示す。

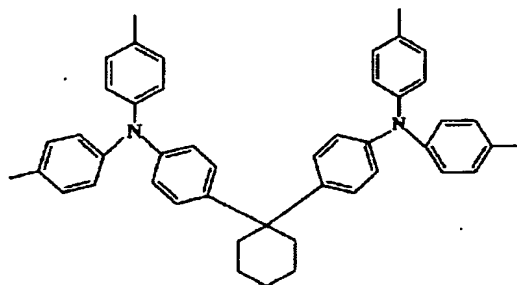
分子構造

T_g (°C)

【0039】

【化9】

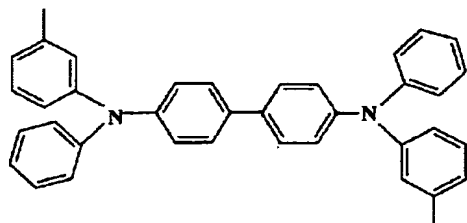
*30



78

【0040】

【化10】



40

【0041】

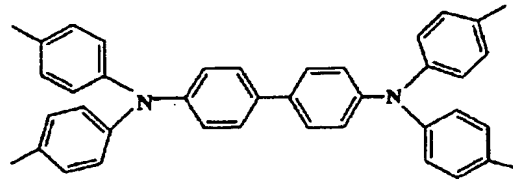
【化11】

60

(8)

13

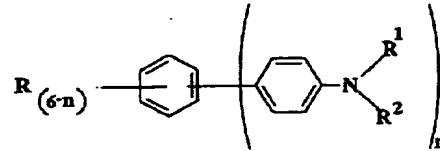
14



82

【0042】本発明は有機EL装置に特に有用な高いガラス転移温度を有するポリ置換アニリノベンゼンの新規なクラスを開示するものである。その分子式は、

* 【0043】
【化12】



【0044】(式中、R¹ 及びR² はアルキル、アリー
ル又は置換アリール基の何れかであり、Rは水素、アル
キル、フェニル又は置換フェニル基であり、nは3、※

※4、5又は6である)を包含する。高いT_gを有するポ
リ置換アニリノベンゼンの例は以下の通りである。

化合物

分子構造

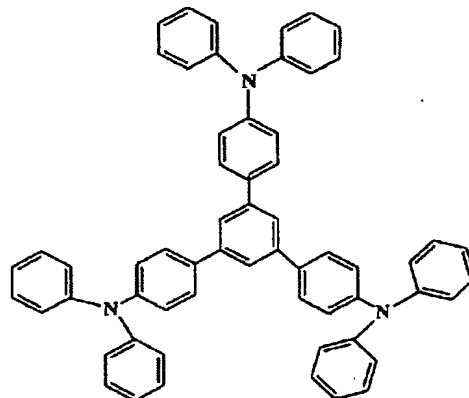
T_g (°C)

【0045】

★20★ 【化13】

1

113

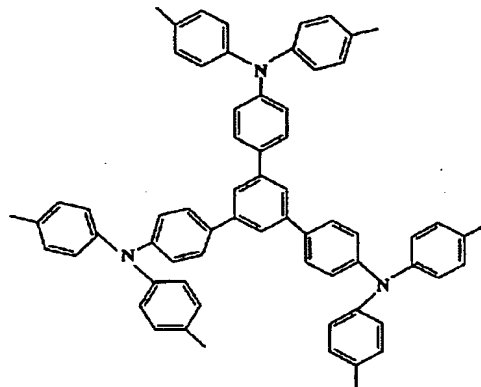


【0046】

☆ ☆ 【化14】

2

128



化合物

分子構造

T_g (°C)

【0047】

【化15】

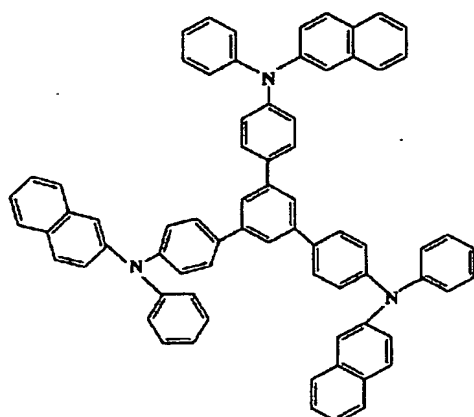
(9)

15

16

3

135

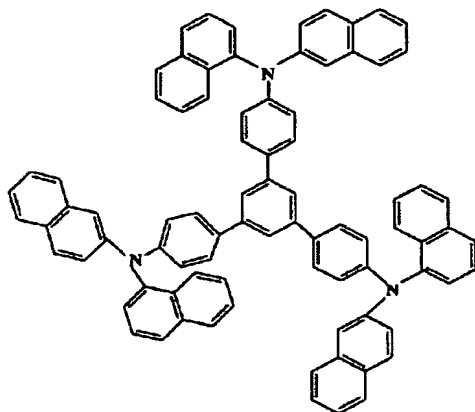


【0048】

* * 【化16】

4

165



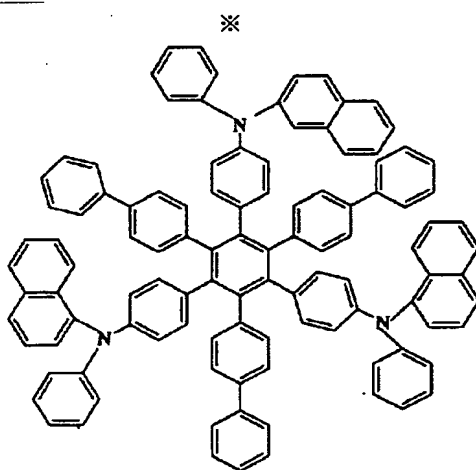
化合物

分子構造

※ 【化17】

【0049】

5



【0050】

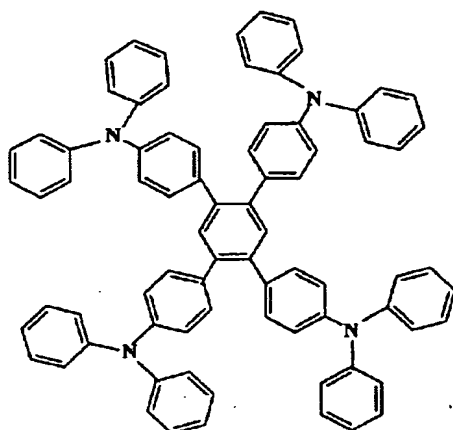
【化18】

(10)

17

18

6



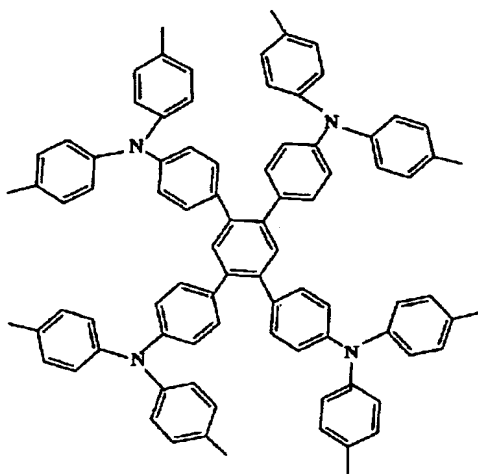
化合物
【0051】

分子構造

*【化19】

*

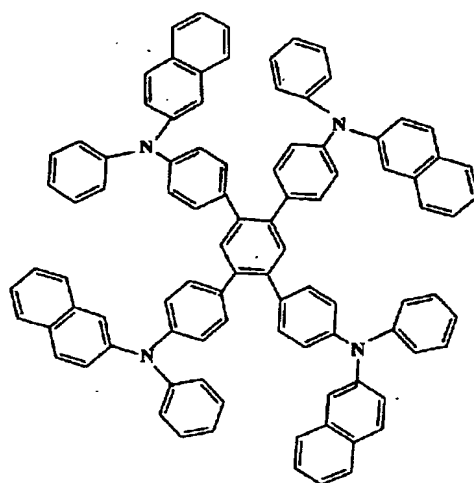
7



【0052】

※ ※【化20】

8



化合物
【0053】

分子構造

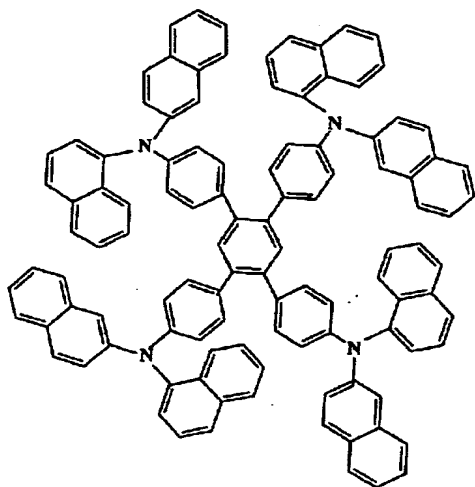
【化21】

(11)

19

20

9



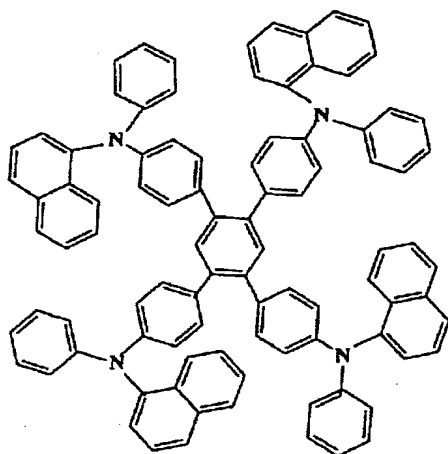
化合物

【0054】

【化22】

分子構造

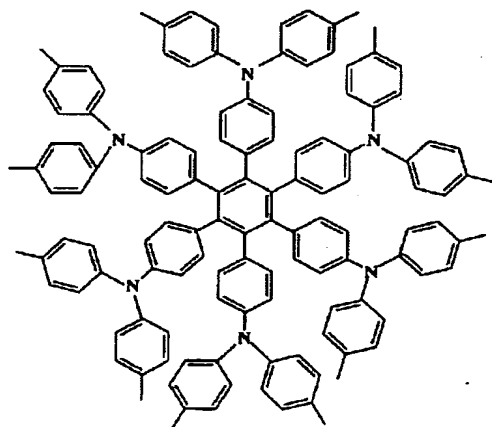
10



【0055】

【化23】

11



40

化合物

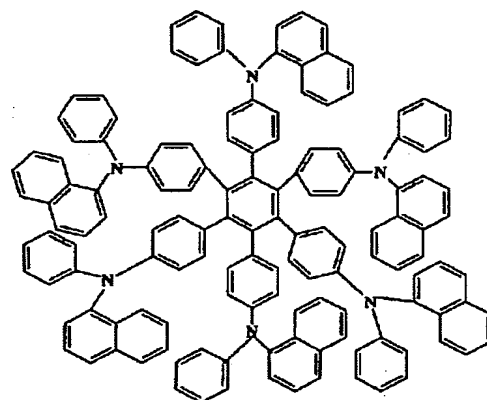
【0056】

【化24】

分子構造

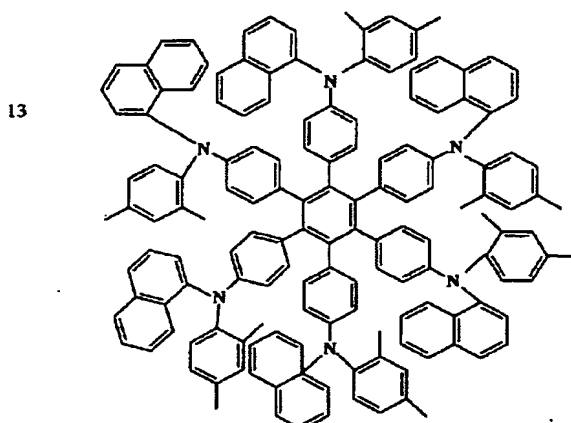
20

12



【0057】

【化25】

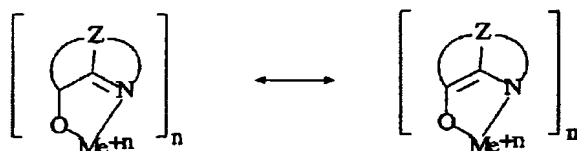


【0058】本発明における有機EL装置の電子注入及び移動層を形成するの好ましい薄膜形成物質は、オキシシノイド(oxinoid)化合物である。かかる化合物は高レベ*

*ルの性能を有し薄膜形状にも容易に加工することができる。意図するオキシシノイド化合物の例は、構造式(VII)を満足させるものである。

【0059】

【化26】



(VII)

【0060】(式中、Mは金属を表し、nは1から3の整数であり、Zは独立してそれぞれの場合において、少なくとも2つの縮合芳香環を有する1つの核を完成させる原子(複数)を表す。)

前の記述からかかる金属は一価、二価又は三価の金属であることができることは明白である。例えば、かかる金属はリチウム、ナトリウム又はカリウム等のアルカリ金属、マグネシウム又はカルシウム等のアルカリ土類金属、或いはホウ素又はアルミニウム等の土類金属であることができる。一般的に、キレート金属として有益であることが知られている全ての一価、二価又は三価の金属を使用することが可能である。

【0061】Zはそのうちの少なくとも1つがアゾール又はアジン環である少なくとも2つの芳香環を含有する複素環の核を完成する。脂肪環及び芳香環の双方を含む追加環はもし必要ならば前記の2つの環と縮合させてもよい。機能を向上させることなく分子バルクを加えることを避けるために、環原子の数は18以下に維持することが好ましい。

【0062】有益なキレートオキシシノイド化合物の例は以下の通りである。

CO-1: アルミニウムトリソキシシン [a. k. a, トリス(8-キノリノラート) アルミニウム]

CO-2: マグネシウムビスオキシシン [a. k. a, ビス(8-キノリノラート) マグネシウム]

CO-3: ビス[ベンゾ[f]-8-キノリノラート]

亜鉛

CO-4: ビス(2-メチル-8-キノリノラート) アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラート) アルミニウム(III)

CO-5: インジウムトリソキシシン [a. k. a, トリス(8-キノリノラート) インジウム]

CO-6: アルミニウムトリソ(5-メチルオキシシン) [a. k. a, トリス(5-メチル-8-キノリノラート) アルミニウム]

CO-7: リチウムオキシシン (a. k. a., 8-キノリノラート リチウム)

CO-8: ガリウムトリソ(5-クロロオキシシン) [a. k. a, トリス(5-クロロ-8-キノリノラート) ガリウム]

CO-9: カルシウムビス(5-クロロオキシシン) [a. k. a, ビス(5-クロロ-8-キノリノラート) カルシウム]

CO-10: ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシー-5-キノリニル)メタン]

CO-11: ジリチウムエピンドリジオン(dilithium epindolidione)

CO-12: ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(パラ-フェニルフェニラート) アルミニウム(III)

本発明の有機EL装置において、有機ルミネセンス媒体の総厚を1mm(10000オングストローム)未満に制限することによって両電極間の電圧を比較的低くする

一方で、効果的な発光に適合した電流密度を保つことが可能である。1mm未満厚さにおいて20ボルトの電圧を加えると、効果的な発光に適合する 2×10^5 ボルト/cmより大きなフィールドポテンシャルが生じる。有機ルミネセンス媒体の厚さにおける1オーダー規模の減少(0.1mm又は100オングストローム)は、加える電圧の更なる減少及び/又はフィールドポテンシャルつまりは電流密度の増加を許容し、それは十分に装置構造性能の範囲内である。

【0063】有機ルミネセンス媒体が遂行する1つの機能は、EL装置の電氣的パイアスに電極のショートを防ぐ誘電バリアを提供することである。有機ルミネセンス媒体中にただ1つのピンホールがあるだけでショートの原因となる。例えばアントラセンといった単一の高度に結晶化されたルミネセンス物質を用いる従来のEL装置とは違い、本発明のEL装置はショートしない非常に薄い総厚の有機ルミネセンス媒体を製造することが可能である。その1つの理由は、3つの積層の存在が両電極間に連続した導電路を提供するピンホールが層に発生する機会を大幅に減少するということである。このことはそれ自体において、許容できる範囲のEL装置機能及び信頼性を達成しながら、有機ルミネセンス媒体の1つ又は2つの層でさえ被覆時において膜形成には理想的でない物質によって形成することを可能にするものである。

【0064】有機ルミネセンス媒体を形成するのに好ましい物質はそれぞれ薄膜形態に製造可能なもの、つまり、0.5mm又は5000オングストローム未満の厚さの連続した層に製造可能なものである。1つ又はそれ以上の有機ルミネセンス媒体の層が溶媒被覆された場合に、ピンホール等の構造的欠陥のない連続層を得ることを確実にするために膜形成ポリマーバインダーを活性物質と共通堆積(codeposit)させることができる。バインダーを使用する場合には、勿論それ自体高い誘電強度を有していなくてはならず、それは少なくとも約 2×10^6 ボルト/cmであることが好ましい。適したポリマーは広範囲の既知のキャストアディション(cast addition)及び縮合ポリマーから選択することが可能である。適した縮合ポリマーの例はポリエステル、ポリカルボネート、ポリイミド及びポリスルフォンである。活性物質の不必要な希釈を避けるためにバインダーの量は層を形成する物質の総重量を基として50重量パーセント未満に制限することが好ましい。

【0065】有機ルミネセンス媒体を形成する好ましい活性物質は、膜形成物質であって真空めっき蒸着の可能なものである。真空めっき蒸着により非常に薄い欠陥のない連続層を生成することが可能である。特に、満足できるEL装置性能を実現させながら、個々の層の厚さを約50オングストロームの薄さにすることが可能である。真空めっき蒸着させたポルフィリン系化合物を正孔注入層として、膜形成芳香族第三アミンを正孔移動層

(それはトリアリアルアミン層及びテトラアリアルジアミン層であることができる)として、キレートオキシノイド化合物を電子注入及び移動層として用いることにより、約50から5000オングストロームの範囲の個々の層の厚さを予期することができ、100から2000オングストロームの範囲の層厚であることが好ましい。一般的には有機ルミネセンス媒体の総厚が少なくとも約1000オングストロームであることが好ましい。

【0066】有機EL装置の陽極及び陰極は、従来の都合のよい全ての形態をとることが可能である。陽極を通して有機EL装置から発光させることを意図する場合には、例えば透明又は実質的に透明なガラスプレート又はプラスチックフィルムの光透過性担体上に薄い導電性層を被覆することによってそれを達成することができる。本発明の有機EL装置の1つの形態においては、上述したガーニー等の米国特許第3172862号、ガーニーの米国特許第3173050号、ドレスナーの"Double Injection Electroluminescence in Anthracene", RCA Review, Volume 30, 322-334 頁, 1969、及びドレスナーの米国特許第3710167号に開示されたガラスプレート上に被覆された錫酸化物又はインジウム錫酸化物により形成された光透過性陽極を含む歴史的実践を追うことも可能である。全ての光透過性ポリマーフィルムを担体として使用することができ一方で、ギルソン(Gillson)の米国特許第2733367号及びスインデルズ(Swindells)の米国特許第29411104号はこの目的のために特に選択されたポリマーフィルムを開示している。

【0067】本明細書中に用いられる「光透過性」とは、当の層又は素子がそれが受け取る波長のうちの少なくとも1つの光の50パーセント以上を、好ましくは少なくとも100nm以上のインターバルで透過することを意味する。反射(非拡散)及び散漫(拡散)双方の発光は所望される装置の出力であるので、半透明及び透明の双方又は実質的に透明な物質は有益である。また殆どの場合において、有機EL装置の光透過性層又は素子は無色又は中性の光学濃度であり、つまり他と比較して1つの波長範囲において顕著に高い光吸収を示さない。しかしながら、光透過性電極担体又は分離積膜又は素子は、勿論、もし所望されるならば光トリミングフィルターとして機能するようにその光吸収特性を適応させることが可能である。かかる電極の製造は、例えば、フレミング(Fleming)の米国特許第4035686号に開示されている。受け取る波長又は波長の倍数に近い厚さに製造された電極の光透過性導伝層は干渉フィルターとして機能することができる。

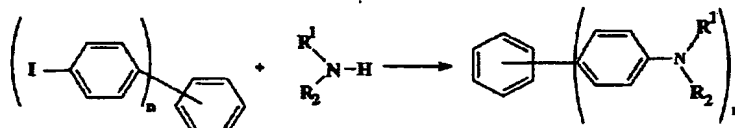
【0068】歴史的経緯とは反対に、好ましい1つの形態において本発明の有機EL装置は陽極よりはむしろ陰極を通して光を発する。このことは陽極が光透過性であることに対するいかなる要求をも取り除いてしまう。実

25

際、本発明のこの形態においてそれは光に対して不透明であることが好ましい。不透明陽極は、陽極製造に対して適切な高い仕事関数を有する全ての金属又は金属の組み合わせにより形成することが可能である。好ましい陽極金属は4電子ボルト(eV)より大きい仕事関数を有している。適切な陽極用金属は以下に羅列される高(>4 eV)仕事関数金属の中から選択することができる。不透明陽極を担体上の不透明金属層或いは分離金属ホイル又はシートとして形成することが可能である。

【0069】本発明による有機EL装置は、この目的の為に前に有益であると教示した全ての高又は低仕事関数金属を含む全ての金属により形成された陰極を使用することができる。低仕事関数金属の組み合わせ及び少なくとも他の1つの金属により陰極を形成することにより、予期せぬ製造、性能及び安定性における有益性が実現さ*

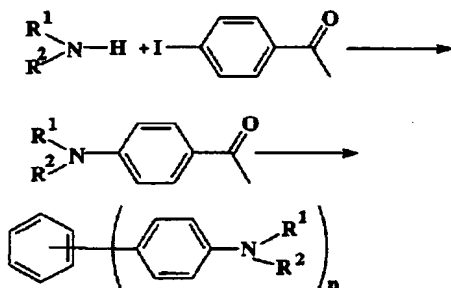
A:



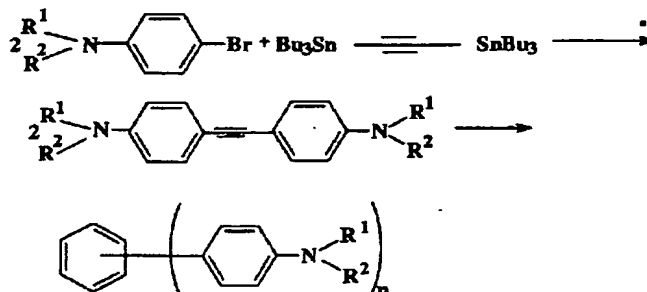
【0072】

【化28】

B:



C:



【0074】例1: 1,3,5-トリス-4-(ジフェニルアミノ)フェニルベンゼンの合成

(化合物1) 塩化硅素(IV) (0.58 ml, 0.85 g, 0.005 mol) を攪拌されている20 ml のドライエタノール中の4'-ジフェニルアミノアセトフェノン (1.43 g, 0.005 mol)

*れた。更なる開示に関しては本明細書に引用されるタン及びファンスライクによる米国特許第4885211号を参照されたい。

【0070】

【実施例】本発明及びその有益性は以下の明確な実施例により更に説明される。「Tg」とは、TAインストルメント(TA Instrument)により製造された市販のモデル912DSCを用いた熱グラフ分析により測定されたガラス転移温度を摂氏で示すものである。

合成

高Tgポリ置換アニリノベンゼンの一般的調製方法は以下の通りである。

【0071】

【化27】

※【0073】

【化29】

30

※

1) 懸濁液に室温でシリンジを用いてゆっくりと加えた。混合物を一晩攪拌した後、還流しながら1時間加熱した。反応混合物を水に注ぎ、生じた沈殿物をろ過した。粗縮合物を1:1ヘキサン/ジクロロメタンを溶解液として使用してシリカゲル上でクロマトグラフにか

27

け、純粋な1,3,5-トリス-4-(ジフェニルアミノ)フェニルベンゼン(160 mg)を12%の収率で得た。

例2: 1,3,5-トリス-4-(ジ-p-トリルアミノ)フェニルベンゼンの合成

(化合物2) 塩化硅素(IV)(12.0 ml, 17.0 g, 0.10 mol)を撹拌されている50 mlのドライエタノール中の4'-ジ-p-トリルアミノアセトフェノン(16.0 g, 0.005 mol)懸濁液に室温でシリンジを用いてゆっくりと加えた。混合物を室温で1時間撹拌した後、還流しながら一晩加熱した。反応混合物を水に注ぎ、生じた沈殿物をろ過した。粗縮合物を1:1ヘキサン/ジクロロメタンを溶離液として使用してシリカゲル上でクロマトグラフにかけ、純粋な1,3,5-トリス-4-(ジ-p-トリルアミノ)フェニルベンゼン(6.5 mg)を44%の収率で得た。

例3: 1,3,5-トリス-4-(N-フェニル)(N-2-ナフタレニル)アミノフェニルベンゼンの合成

(化合物3) 50 mlのドライエタノール中の4'-N-(2-ナフタレニル)-N-(4-アセトフェニル)アニリン(3.0 g, 0.0089 mol)を均一な溶液になるまで還流した。この溶液に塩化硅素(IV)(10.0 ml, 14.8 g, 0.087 mol)を室温でシリンジを用いてゆっくりと加えた。溶液は瞬時に深緑色に変わった。この混合物を室温で1時間撹拌した後、還流しながら一晩加熱した。反応混合物からは大量の固体が沈殿し、反応溶液の色はより薄くなった。反応混合物を室温まで冷やし、100 mlの水を加え、生じた沈殿物をろ過した。粗縮合物をオープンで乾燥させ100 mlのジクロロメタンに添加した。30分間の撹拌の後、沈殿物をろ過し約100 mlのジクロロメタンで洗った。有機溶液を収集し溶媒を除去した。残留物を4:1リグロイン/ジクロロメタンを溶離液として使用してシリカゲル上でクロマトグラフにかけ、純粋な1,3,5-トリス-4-(N-フェニル)(N-2-ナフタレニル)アミノフェニルベンゼン(1.86 g)を65.5%の収率で得た。

例4: 1,3,5-トリス-4-(N-1-ナフタレニル)(N-2-ナフタレニル)アミノフェニルベンゼンの合成

(化合物4) 塩化硅素(IV)(2.5 ml, 3.7 g, 0.022 mol)を撹拌されている10 mlのドライエタノール中の4'-N-(1-ナフタレニル)-N-(2-ナフタレニル)アミノアセトフェノン(1.94 g, 0.005 mol)懸濁液に室温でシリンジを用いてゆっくりと加えた。溶液は瞬時に深緑色に変わった。この反応溶液を室温で還流しながら3時間加熱した。反応混合物を室温まで冷やし、更に1.0 mlの塩化硅素を加えた。反応混合物を更に1時間還流しながら加熱した。溶媒を除去し残留物をジクロロメタンに溶解させ水で洗った。溶媒を取り除いた後、粗縮合物を2:1ヘキサン/ジクロロメタンを溶離液として使用してシリカゲル上でクロマトグラフにかけ、純粋な1,3,5-トリス-4-(N-1-ナフタレニル)(N-2-ナフタレニル)アミノフェニルベンゼン(0.98 mg)を53.1%の収率で得た。

28

例5: ビス 4-(ジ-p-トリアリールアミノ)フェニルアセチレンの合成

40 mLのドライTHF中の4-ブロモ-N,N-(ジ-p-トリル)アニリン(5.02 g, 14.3 mmol)、ビス(トリ-n-ブチルスタニル)アセチレン(4.6 g, 7.6 mmol)及びテトラキス(トリフェニルホスフィノ)-パラジウム(360 mg, 4 %mol)の混合物を窒素下で24時間還流した。減圧により溶媒を除去し100 mLのNaOH(1 M)を加え混合物を20分間超音波処理した。沈殿した赤色固体をろ過し水で洗い乾燥した。粗生成物を酢酸エチルと共に粉末にし、その後の反応に適した生成物2.6 g(64%)を得た。分析用サンプルはブチロニトリルとの再結晶により得ることができる。C₄₂H₃₈N₂の分析: 計算上はC, 88.69, H, 6.38, N, 4.93, 実際はC, 87.84, H, 5.40, N, 5.06。

例6: ヘキサ 4-(ジ-p-トリアリールアミノ)フェニルアセチレンの合成

40 mLのドライTHF中の上記のアセチレン化合物及び200 mgのオクタカルボニルニコバルトを窒素下で48時間還流した。溶媒を除去した後、ヘキサン/メチレンクロリド(3/1)を溶離液として用いて3/4"×5"のシリカゲル(32-63ミクロン)コラムによりフラッシュクロマトグラフにかけ、僅かに黄を帯びた茶色の固体(1.78 g)を得た。この生成物をヘキサンを使用したソックスレー抽出により更に精製し色を除去した。金属筒の残留物は1.3 g(収率65%)の重さの純粋な生成物であった。C₁₂₈H₁₀₈N₆の分析: 計算上はC, 88.69, H, 6.38, N, 4.93, 実際はC, 88.28, H, 6.49, N, 4.83。¹H-NMR(CDCl₃): δ 2.27(s), 6.70(s), 6.89(d, j = 8.2 Hz), 7.0(d, j = 8.1 Hz); ¹³C-NMR(CDCl₃): δ 20.74, 121.96, 123.95, 129.76, 131.62, 132.39, 135.16, 140.11, 145.29, 145.60 ppm。

EL装置作成及び性能

例7: 高Tg正孔移動層を有するエレクトロルミネセンス装置

本発明の要求を満足するエレクトロルミネセンス装置は以下の方法により製造された。

【0075】 a) インジウム-錫-オキシド被覆されたガラス担体を市販されている洗剤中で超音波処理し、脱イオン水で濯ぎ、トルエン蒸気中で脱脂し、紫外線及びオゾンに数分間晒した。

b) フタロシアニン銅の正孔注入層(150オングストローム)をタンタルポートからの蒸発によりITO被覆した担体上に堆積させた。

【0076】 c) CuPc層の上に1,3,5-トリス-4-(ジ-p-トリルアミノ)フェニルベンゼンの正孔移動層を再びタンタルポートからの蒸発により堆積させた。

d) 次に、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)(600オングストローム)の発光層を正孔移動層の上に堆積させた。この物質もまたタンタルポートから蒸

発させた。

【0077】 e) 10:1原子比のMg及びAgにより形成された2000陰極をAlO₃層の上に堆積させた。

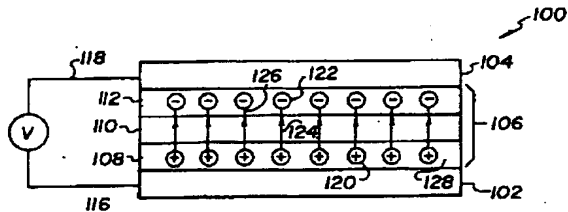
このように形成したエレクトロルミネセンスセルの安定性の試験を20mA/cm²の一定電流を用いて行った。最初の明るさは0.72mW/cm²であり、これは表示用途に要求されるレベルを十分に上回っていた。このセルの強度は徐々に減少し、250時間の連続使用の後に50%の減少となった。これは高レベルの光出力の持続を証明するものである。

例8：高Tg正孔移動層を有するエレクトロルミネセンス装置の更なる例

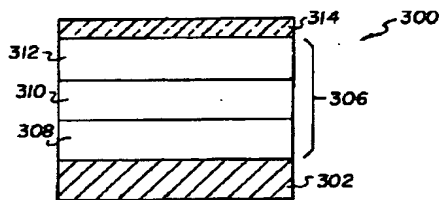
正孔移動層が1,3,5-トリス-4-(N-1-ナフタレニル)(N-2-ナフタレニル)アミノフェニルベンゼン(600オンゲストローム)であることを除いては例1と同様にE1セルを製造した。そのように製造した装置を例1の装置と同じ条件下で操作したところ、0.62mW/cm²の初期の明るさを示し、それは約200時間の操作の後に半分のレベルになった。この例もまた高レベルの光出力の持続を証明するものである。

【0078】本発明をその好ましい具体例を参照して詳細に説明したが、本発明の趣旨及び範囲内において様々な変形及び改良を行うことができることは理解されるこ

【図1】



【図3】



とである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるエレクトロルミネセンス装置100の概略説明図である。

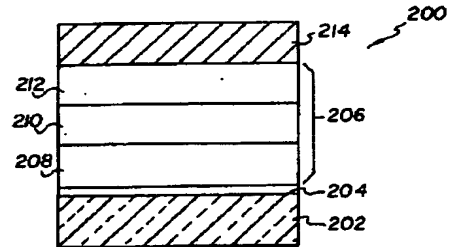
【図2】本発明によるエレクトロルミネセンス装置200の概略図である。

【図3】本発明によるエレクトロルミネセンス装置300の概略図である。

【符号の説明】

- 100、200、300 EL装置
- 102、204、302 陽極
- 104、214、314 陰極
- 106、206、306 有機ルミネセンス媒体
- 108、110、112 積層
- 114 外部電源
- 116、118 コンダクター
- 120 下側有機層
- 122 上側有機層
- 124 正孔
- 126 電子
- 128 端
- 202 透明絶縁性担体
- 208、210、212、308、310、312 層

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 スティーヴン エイ ヴァン スライク
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14625,
ロチェスター, コリングスワース・ドライ
ヴ 39

(72)発明者 チン ダブリュ タン
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14625,
ロチェスター, パーク・レーン 176

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.